

Rec'd PCT/PTO 07 APR 2005

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Patent number: JP2001139780
Publication date: 2001-05-22
Inventor: ITO KOICHI; OSUGA MASAHIRO; SEKIDA MARI
Applicant: MITSUBISHI RAYON CO
Classification:
- **international:** C08L67/00; C08L25/08; C08L33/06; C08L51/04;
C08L69/00; C08L83/10
- **european:**
Application number: JP19990319584 19991110
Priority number(s): JP19990319584 19991110

Abstract of JP2001139780

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyester based resin composition excellent in impact resistance. **SOLUTION:** This thermoplastic resin composition includes (A) 60-99 pts.mass of a thermoplastic resin mixture comprising a major amount of a polyester based resin and a minor amount of a thermoplastic resin selected from a polycarbonate resin, a polystyrene resin, a polymethylmethacrylate-styrene resin, a polyalkyl(meth)acrylate resin, a polyacrylonitrile-styrene resin and a polyphenylene ether resin and (B) 40-1 pts.mass of a polyorganosiloxane based graft copolymer obtained by graft polymerizing a vinyl monomer including an epoxy group to a composite rubber comprising a polyorganosiloxane rubber component and a polyalkyl(meth)acrylate rubber component. [(A)+(B)=100 pts.mass].

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-139780

(P2001-139780A)

(43)公開日 平成13年5月22日(2001.5.22)

(51)Int.Cl.
C 08 L 67/00
25/08
33/06
51/04
69/00

識別記号

F I
C 08 L 67/00
25/08
33/06
51/04
69/00

テ-マート(参考)
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-319584

(22)出願日 平成11年11月10日(1999.11.10)

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社
東京都港区港南一丁目6番41号

(72)発明者 伊藤 公一

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

(72)発明者 大須賀 正宏

神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱レイヨン株式会社東京技術情報センター内

(74)代理人 100088328

弁理士 金田 嘉之 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 耐衝撃性に優れたポリエステル系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 優位量のポリエステル系樹脂と、劣位量のポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートースチレン系樹脂、ポリアルキル(メタ)アクリレート系樹脂、ポリアクリロニトリルスチレン系樹脂およびポリフェニレンエーテル系樹脂から選ばれた熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂混合物

(A) 60～99質量部、および、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とからなる複合ゴムに、エポキシ基含有ビニル単量体をグラフト重合してなるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体(B) 40～1質量部 [(A)+(B)=100質量部] を含む熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 優位量のポリエステル系樹脂と、劣位量のポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートースチレン系樹脂、ポリアルキル(メタ)アクリレート系樹脂、ポリアクリロニトリルスチレン系樹脂およびポリフェニレンエーテル系樹脂から成る群より選ばれた少なくとも一種の熱可塑性樹脂とかなる熱可塑性樹脂混合物(A) 60~99質量部、およびポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分からなる複合ゴムに、少なくともエボキシ基含有ビニル単量体を含む1種以上のビニル単量体をグラフト重合してなるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体(B) 40~1質量部 [(A)成分と(B)成分の合計100質量部]を含む熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 さらに(B)成分とは異なる種類のゴム状弾性体(C)を、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、0~20質量部含む請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 さらに難燃剤(D)を、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、0~50質量部含む請求項1または2記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐衝撃性に優れたポリエステル系樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエステル系樹脂は、他の熱可塑性樹脂と組み合わせることによって種々の熱可塑性樹脂アロイに用いられている。しかしながら、これらの熱可塑性樹脂アロイは耐衝撃性が劣る事が知られており、その改良の為に、従来から種々の方法が提案されている。

【0003】 例えば特公昭55-9435号公報には、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート樹脂およびブタジエン系グラフト重合体からなる樹脂組成物が提案されている。しかし、この樹脂組成物は、耐衝撃性の改良にはある程度成功しているものの、本質的に耐候性に劣る欠点を有している。また、特開昭53-129246号公報には、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート樹脂およびアクリレート系共重合体からなる樹脂組成物が提案されているが、低温における衝撃強度が劣るという欠点を有している。更に、特開平1-230664号公報には、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、および、ポリオルガノシロキサンゴム成分と、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分からなるポリオルガノシロキサン系複合ゴムにビニル単量体をグラフト重合してなるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体からなる樹脂組成物が提案されている。しかし、この樹脂組成物は、低温衝撃強度および耐候性はある程度改良され

るもの、耐熱安定性において問題点を有している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上述した従来技術の課題を解決し、優れた低温での衝撃強度発現性を有し、かつ優れた耐熱性、耐候性をも有するポリエステル系樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ポリエステル系樹脂と、特定の種類の熱可塑性樹脂と、特定の構造を有するポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体とを用いることにより、優れた低温での衝撃強度発現性、耐熱性、耐候性を有する樹脂成形物が得られることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち、本発明は、優位量のポリエステル系樹脂と、劣位量のポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートースチレン系樹脂、ポリアルキル(メタ)アクリレート系樹脂、ポリアクリロニトリルスチレン系樹脂およびポリフェニレンエーテル系樹脂から成る群より選ばれた少なくとも一種の熱可塑性樹脂混合物(A) 60~99質量部、および、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分からなる複合ゴムに、少なくともエボキシ基含有ビニル単量体を含む1種以上のビニル単量体をグラフト重合してなるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体(B) 40~1質量部 [(A)成分と(B)成分の合計100質量部]を含む熱可塑性樹脂組成物である。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

【0008】 本発明で用いる熱可塑性樹脂混合物(A)は、優位量のポリエステル系樹脂と、劣位量のポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートースチレン系樹脂、ポリアルキル(メタ)アクリレート系樹脂、ポリアクリロニトリルスチレン系樹脂およびポリフェニレンエーテル系樹脂から成る群より選ばれた少なくとも一種の熱可塑性樹脂からなる混合物である。

【0009】 本発明で用いるポリエステル系樹脂は、熱可塑性樹脂混合物(A)中の優位量を占める成分である。このポリエステル系樹脂は、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とアルキレングリコールとを主成分として用い、縮合反応させて得られる樹脂であることが好ましい。例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等のジカルボン酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等のグリコールとを反応させて得ら

れるポリエステル系樹脂等が挙げられる。また、必要に応じて他のジカルボン酸やグリコールを少量共重合しても良い。この様なポリエステル系樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、およびこれらの共重合体が挙げられる。また、二種以上のポリエステル系樹脂を混合して用いてもよい。

【0010】本発明で用いるポリカーボネート系樹脂は、ジヒドロキシジフェニルアルカンを主原料として製造されたポリカーボネートであることが好ましい。例えば、ビスフェノール類とホスゲン、あるいは、ジアリールカーボネートのようなカーボネート前駆体を、ホスゲン法あるいはエステル交換法により反応させて得られるポリカーボネート系樹脂などが挙げられる。ビスフェノール類としては、2,2-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)プロパン(別称「ビスフェノールA」)が挙げられる。このビスフェノールAの一部または全部を他の4,4'-ジヒドロキシジフェニルアルカン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル等に置き換えるてもよい。また二種以上のビスフェノール類を混合して使用してもよい。

【0011】本発明で用いるポリスチレン系樹脂としては、ポリスチレンだけでなく、ハイインパクトポリスチレン等も挙げられる。また、ポリメチルメタクリレート-スチレン系樹脂としては、メチルメタクリレートとスチレン系単量体の共重合体が挙げられる。また、ポリアルキル(メタ)アクリレート系樹脂としては、ポリメチルメタクリレート等が挙げられる。また、ポリアクリロニトリルスチレン系樹脂としては、アクリロニトリルとスチレン系単量体の共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体樹脂だけでなく、ABS樹脂等も挙げられる。

【0012】本発明で用いるポリフェニレンエーテル系樹脂の具体例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジブロビル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ブロビル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-ブロビル-1,4-フェニレン)エーテル、(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルと(2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレン)エーテルとの共重合体、(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテルと(2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレン)エーテルとの共重合体、(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルと(2,3,6-トリエチル-1,4-フェニレン)エーテルとの共重合体等が挙げられる。

【0013】熱可塑性樹脂混合物(A)中のポリエステル系樹脂の配合量は、優位量、すなわち50質量%以上であればよい。さらに、51~95質量%であることが好ましい。

【0014】本発明で用いるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体(B)は、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分からなる複合ゴムに、少なくともエボキシ基含有ビニル単量体を含む1種以上のビニル単量体がグラフト重合された共重合体である。

【0015】複合ゴムを構成する2種の成分の割合は、両成分の合計量100重量部を基準として、ポリオルガノシロキサンゴム成分が1~99質量部、ポリアルキル(メタ)アクリレート成分が99~1質量部であることが好ましい。

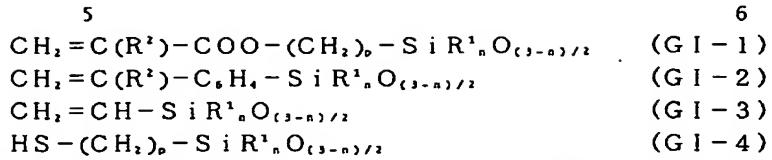
【0016】複合ゴムはどのような方法で製造しても良いが、乳化重合法が最適である。具体的には、まずポリオルガノシロキサンのラテックスを調製し、次にポリアルキル(メタ)アクリレート成分の合成用単量体をポリオルガノシロキサンラテックスの粒子に含浸させて、その後この合成用単量体を重合する方法が好ましい。

【0017】複合ゴムを構成するポリオルガノシロキサンゴム成分は、例えば、以下に示すオルガノシロキサンおよび架橋剤(CI)を用いて乳化重合により調製できる。その際、さらにグラフト交叉剤(GI)を併用することもできる。

【0018】オルガノシロキサンとしては、3員環以上の各種の環状体が挙げられ、3~6員環のものが好ましい。例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロベンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、デトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。オルガノシロキサンの使用量は、ポリオルガノシロキサン成分中50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましい。

【0019】架橋剤(CI)としては、3官能性または4官能性のシラン系架橋剤が好ましい。例えば、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、デトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-ブロボキシシラン、テトラブロキシシラン等が挙げられる。特に4官能性の架橋剤が好ましく、この中でもテトラエトキシシランが最適である。架橋剤(CI)の使用量は、ポリオルガノシロキサン成分中0.1~30質量%が好ましい。

【0020】グラフト交叉剤(GI)としては、例えば、次式で表される単位を形成し得る化合物が挙げられる。



(式中、R¹は、メチル基、エチル基、プロピル基またはフェニル基、R²は水素原子またはメチル基、nは0、1または2、pは1~6の数を示す。)

上記式(G I - 1)の単位を形成し得る化合物としては、(メタ)アクリロイルオキシシロキサンが挙げられる。これはグラフト効率が高いので、有効なグラフト鎖を形成することが可能であり、耐衝撃性発現の点で有利である。特に、メタアクリロイルオキシシロキサンが好ましい。その具体例としては、β-メタアクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、γ-メタアクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、γ-メタアクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、γ-メタアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタアクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、γ-メタアクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、γ-メタアクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等が挙げられる。

【0021】上記式(G I - 2)の単位を形成し得る化合物としては、p-ビニルフェニルジメトキシメチルシランが挙げられる。上記式(G I - 3)の単位を形成し得る化合物としては、ビニルシロキサンが挙げられる。その具体例としては、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。上記式(G I - 4)の単位を形成し得る化合物としては、γ-メルカブトプロピルジメトキシメチルシラン、γ-メルカブトプロピルメトキシジメチルシラン、γ-メルカブトプロピルジエトキシメチルシラン等が挙げられる。

【0022】グラフト交叉剤(G I)の使用量は、ポリオルガノシロキサン成分中0~10質量%が好ましく、0.5~5質量%がより好ましい。

【0023】ポリオルガノシロキサン成分のラテックスの製造方法としては、例えば、米国特許第2,891,920号明細書、同第3,294,725号明細書等に記載された方法を用いることができる。具体的には、オルガノシロキサンと架橋剤(C I)および所望によりグラフト交叉剤(G I)の混合溶液とを、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸等のスルホン酸系乳化剤の存在下で、例えばホモジナイザー等を用いて水と剪断混合することにより、ポリオルガノシロキサン成分のラテックスを得る方法が好ましい。アルキルベンゼンスルホン酸は、オルガノシロキサンの乳化剤として作用する同時に、重合開始剤ともなるので好適である。この際、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキルスルホン酸金属塩等を併用すると、グラフト重合を行う際にポリマーを安定に維持する効果がある。

【0024】本発明において、複合ゴムを構成するもう

一つの成分であるポリアルキル(メタ)アクリレート成分は、アルキル(メタ)アクリレート、架橋剤(C II)およびグラフト交叉剤(G II)を用いて合成することができる。

【0025】アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレート；ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレート等が挙げられる。特にn-ブチルアクリレートが好ましい。

【0026】架橋剤(C II)としては、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。グラフト交叉剤(G II)としては、例えば、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。アリルメタクリレートは架橋剤(C II)として用いることもできる。これら架橋剤(C II)およびグラフト交叉剤(G II)は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これら架橋剤(C II)およびグラフト交叉剤(G II)の合計使用量は、ポリアルキル(メタ)アクリレート成分中0.1~20質量%が好ましい。

【0027】ポリアルキル(メタ)アクリレート成分の重合は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリの水溶液の添加により中和されたポリオルガノシロキサン成分のラテックス中へ、アルキル(メタ)アクリレート、架橋剤(C II)およびグラフト交叉剤(G II)を添加し、ポリオルガノシロキサン粒子へ含浸させ、その後通常のラジカル重合開始剤を作用させて行えばよい。この重合の進行と共に、ポリオルガノシロキサン成分およびポリアルキル(メタ)アクリレート成分からなる複合ゴムのラテックスが得られる。本発明に用いる複合ゴムとしては、特に、ポリオルガノシロキサンゴム成分の主骨格がジメチルシロキサンの繰り返し単位を有し、ポリアルキル(メタ)アクリレート成分の主骨格がn-ブチルアクリレートの繰り返し単位を有するような複合ゴムが好ましい。

【0028】このようにして乳化重合により調製された複合ゴムは、ビニル系单量体とグラフト共重合可能である。この複合ゴムのゲルの割合に関しては、トルエンにより90°Cで4時間抽出して測定したゲル含量が80質量%以上であることが好ましい。

【0029】以上説明したポリオルガノシロキサン系複

合ゴムに、少なくともエポキシ基含有ビニル単量体を含む1種以上のビニル単量体をグラフト重合することにより、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体（B）が得られる。エポキシ基含有ビニル単量体としては、例えば、グリシル（メタ）アクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートのグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートのグリシジルエーテル、ジグリシジルイタコネート等が挙げられる。これらの中では、グリシル（メタ）アクリレート、ジグリシジルイタコネートが特に好ましい。

【0030】このエポキシ基含有ビニル単量体と共に重合可能なビニル単量体を併用して、グラフト重合することもできる。エポキシ基含有ビニル単量体と共に重合可能なビニル単量体としては、ステレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物；メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノ化ビニル化合物；などの各種のビニル単量体が挙げられ、これらは2種以上を併用して、エポキシ基含有ビニル単量体と組み合わせて用いてもよい。これらの中では、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ステレンが好ましい。

【0031】本発明で用いるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体（B）は、エポキシ基を有しているので、優位量のポリエステル系樹脂を含む熱可塑性樹脂混合物（A）と共に溶融混合、好ましくは押出機等を用いて溶融混練すると、このエポキシ基とポリエステル樹脂中の残存官能基とが反応して、一部のグラフト共重合体（B）とポリエステル樹脂との間に結合が生じ、これがポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体（B）とポリエステル樹脂との相溶化剤として働く。このような作用により、両成分の相溶性が向上し、本発明の熱可塑性樹脂組成物は高い衝撃強度を発現できるようになる。

【0032】本発明において、グラフト重合に用いる1種以上のビニル単量体中に占めるエポキシ基含有ビニル単量体の量は、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましい。また、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体（B）中に占めるエポキシ基含有ビニル単量体に由来する成分の量は1～30質量%が好ましく、2～20質量%がより好ましい。この量が1質量%以上であると衝撃強度が向上する傾向にある。また、30質量%を超える量を用いても、それ以上の衝撃強度の改善効果はあまり見られない。

【0033】また、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体（B）中に占める、少なくともエポキシ基含有ビニル単量体を含む1種以上のビニル単量体に由来する成分の量は、2～50質量%が好ましく、5～30質量

%がより好ましい。この量が2質量%以上であるとポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体（B）と熱可塑性樹脂混合物（A）との相溶性が向上し、その結果、耐衝撃性が向上する。また、50質量%以下であると、相対的に複合ゴムの含有比率が高くなるので、その結果、やはり耐衝撃性が向上する。

【0034】本発明で用いるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体（B）は、上述したビニル単量体を複合ゴムのラテックスに加え、ラジカル重合技術によって一段あるいは多段で重合させ、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体（B）ラテックスを得て、これに塩化カルシウムや硫酸マグネシウム等の金属塩を溶解した熱水中に投入し、塩析、凝固する事により分離回収する事ができる。

【0035】グラフト共重合体（B）の平均粒子径は、0.08～0.6 μm の範囲にあることが好ましい。これが0.08 μm 以上であれば、熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が向上する傾向にあり、0.6 μm 未満であれば、やはり耐衝撃性が向上する傾向が有ると共に、成形物の表面外観も良好になる傾向にある。この様な平均粒子径のものを得る為には、ポリオルガノシロキサンゴムや複合ゴムを乳化重合で製造することが好適である。

【0036】ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体（B）の平均粒子径は、ラテックスを水で希釈したものを試料液として用い、準弾性光散乱法で測定することができる。一般に、グラフト重合においては、グラフト共重合体の枝にあたる成分が幹成分にグラフトせずに枝成分だけで重合したフリー polymer も一部副生し、グラフト共重合体とフリー polymer の混合物として得られる。本発明ではこれらを合わせてグラフト共重合体という。

【0037】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂混合物（A）60～99質量部と、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体（B）40～1質量部を含むものである〔（A）成分と（B）成分の合計100質量部〕。（A）成分が99質量部を超える（B）成分が1質量部未満では、衝撃強度の発現性が不十分となる。一方、（A）成分が60質量部未満で、（B）成分が40質量部を超えると、成形物の強度、剛性、耐熱性が損なわれる傾向にある。

【0038】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上述した（A）成分および（B）成分を主成分として含む組成物であるが、その他、必要に応じて、（B）成分とは異なる種類のゴム状弹性体（C）、すなわち、前述したポリオルガノシロキサン系複合ゴムにエポキシ基含有ビニル単量体をグラフト重合してなるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体（B）ではないゴム状弹性体（C）、を更に配合してもよい。

【0039】このゴム状弹性体（C）としては、メチルメタクリレート/ブタジエン/ステレン共重合体樹脂

(MBS樹脂)；アクリレート／ステレン／アクリロニトリル共重合体樹脂(ASA樹脂)、アクリレート／メチルメタクリレート共重合体樹脂等のアクリル系コアシェル型ゴム質重合体；シリコーン／アクリレート／メチルメタクリレート共重合体樹脂、シリコーン／アクリレート／アクリロニトリル／ステレン共重合体樹脂等のシリコーン系コアシェル型ゴム質重合体；エチレン／プロピレン共重合体(EPR)、エチレン／ブテン-1共重合体、エチレン／プロピレン／非共役ジエン共重合体(EPDPM)、エチレン／酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン／アクリル酸エチル共重合体(EEA)等のオレフィン系熱可塑性エラストマー(TPO)；ステレン／ブタジエン／ステレンブロック共重合体(SBS)、ステレン／エチレン／ブチレン／ステレンブロック共重合体(SEBS)、ステレン／エチレン／プロピレンブロック共重合体(SEP)、ステレン／イソブレン／ステレン共重合体(SIS)等のステレン系熱可塑性エラストマー(TPE)；およびこれらの無水マレイン酸やグリシルメタクリレート等による変性品；その他、熱可塑性ポリエステル(TPEs)、熱可塑性ポリウレタン(TPU)、インブテン／イソブレンゴム(IR)、ポリイソブレン(IR)、天然ゴム(NR)、ブタジエン／アクリロニトリル共重合体(NBR)、ブタジエン／ステレン共重合体(SBR)等が挙げられる。これらは2種以上を併用することもできる。

【0040】ゴム状弾性体(C)を用いる場合、その配合量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部を基準として、0～20質量部が好ましく、0.1～20質量部がより好ましい。

【0041】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、さらに、必要に応じて、難燃剤(D)を配合してもよい。難燃剤(D)としては、例えば、テトラブロムフェノールA、デカブロモフェノールオキサイド、TBAエポキシオリゴマー、TBAポリカーボネートオリゴマー、三酸化アンチモン、赤リン、トリフェニルホスフート(TPP)、リン酸エステルなどを用いた難燃剤が挙げられる。

【0042】難燃剤(D)を用いる場合、その配合量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部を基準として、0～50質量部が好ましく、0.1～50質量部がより好ましい。

【0043】さらに、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて組成物の耐熱性、機械的強度をより向上させるために、繊維状、粒子状、粉体状等の種々の形状の充填剤を配合することができる。その具体例としては、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム、アスベスト、炭化珪素、アラミド繊維、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、三酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化鉄、二硫化モリブデン、マイ

カ、タルク、カオリン、バイロフィライト、ベントナイト、セリサイト、ゼオライト、ウォラストナイト、フェライト、黒鉛、石膏、ガラスピース、ガラスパルーン、石英等が挙げられる。

【0044】充填剤を用いる場合、その配合量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部を基準として、0～300質量部が好ましい。

【0045】さらに、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、その物性を損なわない限りにおいて、その目的に応じて、樹脂のコンバウンド時、混練時、成形時に、安定剤、滑剤、可塑剤、顔料、耐熱向上剤、離型剤、結晶核剤、流動性改良剤、帯電防止剤、導電性付与剤、界面活性剤、相溶化剤、防曇剤、発泡剤、抗菌剤など、従来より知られる各種の添加剤を配合できる。

【0046】本発明の熱可塑性樹脂組成物の混合方法は、特に限定されるものではない。公知の技術、例えばヘンシェルミキサー、タンブラー等で粉体、粒状体を混合し、これを押出し機、ニーダー、ミキサー等で溶融混合する方法、あらかじめ溶融させた成分に他成分を逐次混合していく方法、さらには混合物を直接射出成形機で成形する方法など各種の方法が挙げられる。

【0047】本発明の熱可塑性樹脂組成物を用い、射出成形法、押出成形法等の従来より知られる樹脂成形を行なうことにより、優れた物性の樹脂成形物を得ることができる。

【0048】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳しく説明する。説明文中の「%」および「部」は、それぞれ「質量%」および「質量部」を示す。また、実施例および比較例での各物性や性能の評価は、絶乾条件において、次の方法で行った。

(1) 平均粒子径：準弾性光散乱法(MAVERNS YSTM 4600、測定温度25°C、散乱角90°)に従い、ラテックスを水で希釈したものを試料液として、平均粒子径を測定した。

(2) アイソット衝撃強度：ASTM D256の方法に従って、23°C、-30°Cでの衝撃強度を測定した(1/4"ノッチ付き。単位J/m)。

(3) 耐熱性：120°C×600時間加熱エージング後、そのアイソット衝撃強度を測定した(1/4"ノッチ付き。単位J/m)。

(4) 耐候性：サンシャインウエザーメーターを用い、63°Cで1000時間加速曝露した後の黄変△Y Iを測定した。

【0049】<参考例1：ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体(S-1)の製造>テトラエトキシシラン2部、アーメタクリロイルオキシプロビルジメトキシメチルシラン0.5部、および、オクタメチルシクロテトラシロキサン97.5部を混合し、シロキサン混合物100部を得た。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

およびドデシルベンゼンスルホン酸をそれぞれ0.67部溶解した蒸留水200部に、上記混合シロキサン10部を加え、ホモミキサーにて10,000 rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにより200 kg/cm²の圧力で乳化、分散させ、オルガノシロキサンラテックスを得た。この混合液をコンデンサーおよび攪拌翼を備えたセバラブルフラスコに移し、混合攪拌しながら80°Cで5時間加熱した後20°Cで放置し、48時間後に水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスのpHを7.0に中和し、重合を完結しポリオルガノシロキサンラテックス（以下このラテックスを「PDMS-1」と称す）を得た。得られたポリオルガノシロキサンの重合率は89.1%であり、ポリオルガノシロキサンの平均粒子径は0.19 μmであった。また、このPDMS-1をイソプロパノールで凝固乾燥し固体物を得、トルエンで90°C、12時間抽出し、ゲル含量を測定したところ91.4%であった。

【0050】このPDMS-1を35部採取し、攪拌機を備えたセバラブルフラスコに入れ、蒸留水175部を加え、窒素置換をしてから50°Cに昇温し、n-ブチルアクリレート78.4部、アリルメタクリレート1.6部およびtert-ブチルヒドロペルオキシド0.3部の混合液を仕込み30分間攪拌し、この混合液をポリオルガノシロキサン粒子に浸透させた。次いで、硫酸第1鉄0.002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.006部、ロンガリット0.3部および蒸留水10部の混合液を仕込みラジカル重合を開始させ、その後内温70°Cで2時間保持し重合を完了して複合ゴムラテックスを得た。このラテックスを一部採取し、複合ゴムの平均粒子径を測定したところ0.22 μmであった。また、このラテックスを乾燥し固体物を得、トルエンで90°C、4時間抽出し、ゲル含量を測定したところ95%であった。

【0051】この複合ゴムラテックスに、グリシジルメタクリレート10部とtert-ブチルヒドロペルオキシド0.024部との混合液を60°Cにて15分間にわたり滴下し、その後60°Cで2時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。グリシジルメタクリレートの重合率は、98.5%であった。グラフト共重合体ラテックスの平均粒径は0.24 μmであった。得られたグラフト共重合体ラテックスを40°Cで濃度5質量%の塩化カルシウム水溶液の比率が1:2となるように添加し、その後、90°Cまで昇温し凝固し、水により洗净を繰り返した後固体分を分離し、80°Cで24時間乾燥し、ポリオルガノシロキサン系グラフト重合体（S-1）の乾粉を得た。

【0052】<参考例2：複合ゴム系グラフト共重合体（S-2）の製造>グリシジルメタクリレート10部の代わりにメチルメタクリレート10部を用いた以外は、参

考例1と同様にしてグラフト共重合体（S-2）のラテックスを得た。メチルメタクリレートの重合率は97.1%、グラフト重合体ラテックスの平均粒子径は0.23 μmであった。これを参考例1と同様の操作で凝固、乾燥して乾粉を得た。

【0053】ポリエステル樹脂として、ポリブチレンテレフタレート（三菱レイヨン（株）製、商品名タフベットN1000）を用い、これと更に熱可塑性樹脂、グラフト共重合体（S-1～S-2）、ゴム状弾性体、リン酸エステル系難燃剤（大八化学（株）製、商品名CR733S）を表1記載の割合で配合し二軸押出機（東芝機械（株）製、商品名TEM-35B）を用いてシリンダー温度260°Cにて溶融混練、ベレット化し、得られたベレットを乾燥後射出成形機（住友重機械工業（株）製、プロマット射出成形機）でシリンダー温度280°Cにて試験片を成形し耐衝撃性、耐熱性、耐候性の評価を行った。結果を表1、2に示した。

【0054】<参考例3：アクリル系グラフト共重合体（S-3）の製造>攪拌機を備えたセバラブルフラスコに蒸留水195部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.1部を加え、窒素置換をしてから50°Cに昇温し、次いで、硫酸第1鉄0.002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.006部、ロンガリット0.26部および蒸留水5部の混合液を仕込み、窒素置換したn-ブチルアクリレート83.3部、アリルメタクリレート1.7部およびtert-ブチルヒドロペルオキシド0.4部の混合液を仕込み、ラジカル重合を開始させ、その後内温70°Cで2時間保持し重合を完了してゴムラテックスを得た。このラテックスを一部採取し、平均粒子径を測定したところ0.22 μmであった。

【0055】このゴムラテックスに、tert-ブチルヒドロペルオキシド0.06部とメチルメタクリレート15部との混合液を70°Cにて15分間にわたり滴下し、その後70°Cで4時間保持し、ゴムへのグラフト重合を完了した。このラテックスを一部採取し、平均粒子径を測定したところ0.24 μmであった。

【0056】メチルメタクリレートの重合率は、97.2%であった。得られたグラフト共重合体ラテックスを塩化カルシウム1.5%の熱水200部中に滴下し、凝固、分離し洗净した後75°Cで16時間乾燥し、粉末状のアクリル系グラフト共重合体（S-3）を得た。

【0057】<実施例1～14、比較例1～9>表1、表2に示す組成で熱可塑性樹脂組成物を調製し、諸特性について評価した。その結果を、表1、表2に併せて示す。

【0058】

【表1】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
組成														
熱可塑性樹脂(A)														
PBT	90	60	50	40	60	60	60	-	60	60	60	60	60	60
PET	-	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-
PC	10	30	40	35	30	30	30	30	-	-	-	-	-	-
HIPS	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-
ABS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-
SAN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-
MS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-
PMMA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-
PPE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30
グラフト共重合体(B)														
S-1	10	10	10	25	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
S-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ゴム状弾性体(C)														
MBS	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TPE	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	-
SEBS	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	10
難燃剤(D)														
CR733S	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-
物性														
Izod衝撃強度(23°C)	245	323	392	539	500	480	392	304	421	441	294	314	304	451
Izod衝撃強度(-30°C)	167	206	245	343	304	274	225	186	255	284	176	186	176	294
耐熱性(Izod衝撃強度、23°C)	225	304	353	490	392	421	343	274	353	348	245	255	260	402
耐候性	9	11	11	14	24	12	16	11	19	26	13	11	10	16

[0059]

* * 【表2】

【表2】

比較例	1	2	3	4	5	6	7	8
組成								
熱可塑性樹脂(A)								
PBT	60	60	-	60	60	60	60	60
PET	-	-	60	-	-	-	-	-
PC	30	30	30	-	-	-	-	-
HIPS	-	-	-	30	-	-	-	-
ABS	-	-	-	-	30	-	-	-
SAN	-	-	-	-	-	30	-	-
MS	-	-	-	-	-	-	30	-
PMMA	-	-	-	-	-	-	-	30
PPE	-	-	-	-	-	-	-	-
グラフト共重合体(B)								
S-1	-	-	-	-	-	-	-	-
S-2	10	-	10	10	10	10	10	10
S-3	-	10	-	-	-	-	-	-
ゴム状弾性体(C)								
MBS	-	-	-	-	-	-	-	-
TPE	-	-	-	-	-	-	-	-
SEBS	-	-	-	10	-	-	-	-
難燃剤(D)								
CR733S	-	-	-	-	-	-	-	-
物性								
Izod衝撃強度(23°C)	284	265	294	382	412	274	284	289
Izod衝撃強度(-30°C)	157	88	167	235	245	157	167	162
耐熱性(Izod衝撃強度、23°C)	127	88	118	147	176	108	118	98
耐候性	12	15	11	22	28	14	12	11

表1、表2中の略号は、以下の通りである。

〔熱可塑性樹脂(A)〕

「PBT」：ポリブチレンテレフタレート（三菱レイヨン（株）製、商品名タフベットN1000）

「PET」：ポリエチレンテレフタレート（三菱レイヨン（株）製、商品名KR582）

「PC」：ポリカーボネート（三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製、商品名ノバレックス7025A）

「PS」：ポリスチレン（住友化学（株）製、商品名スマートライトM140）

「HIPS」：ハイインパクトポリスチレン（住友化学（株）製、商品名スマートライトE580）

「ABS」：アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体樹脂（三菱レイヨン（株）製、商品名ダイヤペット3001）

「SAN」：アクリロニトリル／スチレン共重合体（旭化成（株）製、商品名AP789）

15

「MS」：メチルメタクリレート／スチレン共重合体
 (新日鐵化学(株)製、商品名エスチレンMS MS6
 00)

「PMMA」：ポリメチルメタクリレート(三菱レイヨン(株)製、アクリベットVH)

「PPE」：(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)
 エーテル、還元粘度(η_{sp}/c) = 0.59 d1/g
 [グラフト共重合体(B)]

「S-1」：参考例1で得たポリオルガノシロキサン系
 グラフト共重合体

「S-2」：参考例2で得た複合ゴム系グラフト共重合体

「S-3」：参考例3で得たアクリル系グラフト共重合体

[ゴム状弾性体(C)]

「MBS」：メチルメタクリレート／ブタジエン／スチ*

16

* レン共重合体樹脂(三菱レイヨン(株)製、商品名メタブレンC223A)

「TPE」：スチレン系熱可塑性エラストマー(東洋紡績(株)製、商品名ベルブレンS2000)

「SEBS」：スチレン／エチレン／ブチレン／スチレンプロック共重合体(シェル化学(株)製、商品名クレイトンG1650)

[難燃剤(D)]

「CR733S」：リン酸エステル系難燃剤(大八化学(株)製CR733S)

【0060】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明によれば、優れた低温での衝撃強度発現性を有し、かつ優れた耐熱性、耐候性をも有するポリエステル系樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂組成物を提供できる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷
 C 08 L 83/10

識別記号

F I
 C 08 L 83/10

テーマコード(参考)

(72) 発明者 関田 真理
 神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱
 レイヨン株式会社東京技術情報センター内

F ターム(参考) 4J002 AC01U AC07U BB05U BB07U
 BB15U BB17U BB18U BB20U
 BB21U BC03X BC04X BC05U
 BC06U BC06X BC12U BF03U
 BG06X BG07Z BN14X BN15X
 BP01U BP01X BP02U CD01U
 CF00U CF051 CF061 CF071
 CF081 CG00U CG00X CH07X
 CK02U CP03U CP05U CP05Y
 DA056 DE106 EJ056 EW046
 FD136